

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re. Appln.: R. Johannes Luyken; Markus Seitz; Jon Preece;
Werner Weber; Günter Schmid

Serial No.: 10/600,750

Filed: June 19, 2003

German Title: Schaltungselement mit einer ersten Schicht aus einem elektrisch
isolierenden Substratmaterial, Verfahren zur Herstellung eines
Schaltungselements, Bispyridinium-Verbindungen sowie deren
Verwendung in Schaltungselementen

Attorney: Jeffrey R. Stone

Attorney Docket No.: 32226.65

Additional Fees: Charge to Deposit Account 023732

Mail Stop - PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL COVER LETTER

Sir:

Enclosed for filing are the following:

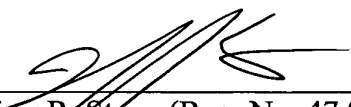
1. Certified Copy of Priority Document (52 pgs.); and
2. Postcard receipt.

Respectfully submitted,

Dated:

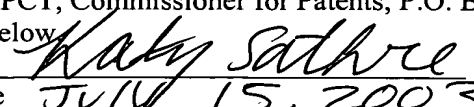
7/15/03

By


Jeffrey R. Stone (Reg. No. 47,976)
BRIGGS AND MORGAN
2200 IDS Center
80 South Eighth Street
Minneapolis, MN 55402
Telephone: (612) 977-8560**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this document is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail, in an envelope addressed to: Mail Stop – PCT, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date indicated below.

By


Date JULY 15, 2003

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 27 850.4

Anmeldetag:

21. Juni 2002

Anmelder/Inhaber:

Infineon Technologies AG, München/DE

Bezeichnung:

Schaltungselement mit einer ersten Schicht aus einem elektrisch isolierenden Substratmaterial, Verfahren zur Herstellung eines Schaltungselements, Bispyridinium-Verbindungen sowie deren Verwendung in Schaltungselementen

IPC:

H 01 L, G 11 C, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

Beschreibung

Schaltungselement mit einer ersten Schicht aus einem elektrisch isolierenden Substratmaterial, Verfahren zur Herstellung eines Schaltungselements, Bispyridinium-Verbindungen sowie deren Verwendung in Schaltungselementen

Die Erfindung betrifft ein Schaltungselement mit einer ersten Schicht aus einem elektrisch isolierenden Substratmaterial, Verfahren zur Herstellung eines Schaltungselements, Bispyridinium-Verbindungen sowie deren Verwendung in Schaltungselementen

Die herkömmliche auf Silizium-Komponenten wie beispielsweise CMOS-Chips (CMOS: complementary metal-oxide-semiconductor), basierende Mikroelektronik, wird auch bei weiter fortschreitender Miniaturisierung an ihre Grenzen kommen. Als einer der möglichen Wege zur weiteren Verkleinerung von Bauelementen wird die Molekularelektronik diskutiert.

Neben der allgemeinen Problemstellung, Schaltungselemente mit Hilfe der Molekularelektronik zu entwickeln, ist ein weiterer in diesem Zusammenhang betrachteter Aspekt, die Entwicklung von Alternativen zu den bisherigen Halbleiter-Speicherelemente wie DRAMs (Dynamische Schreib-Lese-Speicher), SRAMs (Statische Schreib-Lese-Speicher) oder Flash-Speichern.

Aus [1] ist bekannt, das mit Hilfe von monomolekularen auf Rotaxanen basierenden Schichten konfigurierbare Schaltungselemente erhalten werden können, die zur Konstruktion von Logikgattern eingesetzt werden können. Grundlage hierfür ist, dass die monomolekularen Schichten der

Rotaxane von einem leitfähigen in einen weniger leitfähigen durch Anlegen einer Spannung gebracht, d.h. „geschaltet“, werden können. Allerdings ist dieser aus [1] bekannte Schaltvorgang irreversibel und somit für eine Write once /
5 multiple Read Anwendung geeignet

Aus [2] ist bekannt, dass mit Hilfe einer weiteren speziellen Molekülklasse, den sogenannten Catenanen, ein reversibler Schaltvorgang erreicht werden kann. Allerdings werden bei
10 diesem Schaltvorgang deutlich geringe Signale beobachtet.

Die beiden aus [1] und [2] bekannten Schaltungselemente weisen jedoch noch weitere Nachteile für eine breite praktische Anwendung auf. Zum einen sind Rotaxane und
15 Catenane nur durch aufwändige Synthesen erhältlich. Zum anderen werden bei beiden Schaltungselementen zur Erzeugung der monomolekularen Schichten Langmuir-Blodgett-Verfahren angewendet. Darüber hinaus ist die Eignung dieser Langmuir-Blodgett-Verfahren für die Beschichtung von Oberflächen von
20 Bauelementen wie Siliziumwafer, die üblicherweise zur Herstellung elektrischer Bauelemente dienen, noch ungewiss.

Neben den eben diskutierten Ansätzen zur Entwicklung von Schaltungselementen auf Basis von organischen
25 Molekülschichten ist aus [3] bekannt, dass sich durch die spezielle Kombination eines Moleküls mit einer Bispyridinium-Einheit und einem Nanoteilchen (Metall-Cluster) aus Gold ein elektrischer Schalter verwirklichen lässt. Da die Nanotechnologie sich noch in den Anfängen befindet, ist
30 fraglich, ob dieses System in absehbarer Zeit für eine praktische Anwendung eingesetzt werden kann.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, alternative elektrische Schaltungselemente sowie Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

- 5 Das Problem wird durch das Schaltungselement sowie das Verfahren mit den Merkmalen gemäß den unabhängigen Patentansprüchen gelöst.

Ein solches Schaltungselement ist ein Schaltungselement mit
10 einer ersten Schicht aus einem elektrisch isolierenden Substratmaterial und mit einem ersten elektrisch leitfähigen Material. Dieses erste elektrisch leitfähige Material ist als mindestens ein diskreter Bereich dergestalt ausgebildet, das er in das Substratmaterial eingebettet und/oder auf dem
15 Substratmaterial aufgebracht ist.

Das Schaltungselement weist weiterhin eine zweite Schicht mit einem zweiten elektrisch leitfähigen Material auf und eine monomolekularen Schicht aus redox-aktiven Bispyridinium-
20 Molekülen, die zwischen der ersten Schicht aus dem elektrisch isolierenden Substratmaterial und der zweiten Schicht mit dem zweiten elektrisch leitfähigen Material angeordnet ist. Dabei sind die Bispyridinium-Moleküle der monomolekularen Schicht auf dem elektrisch leitfähigen als mindestens ein diskreter
25 Bereich ausgebildeten Material immobilisiert. Dabei stehen die Bispyridinium-Moleküle der monomolekularen Schicht ferner mit dem zweiten elektrischen Material der zweiten Schicht in elektrischen Kontakt.

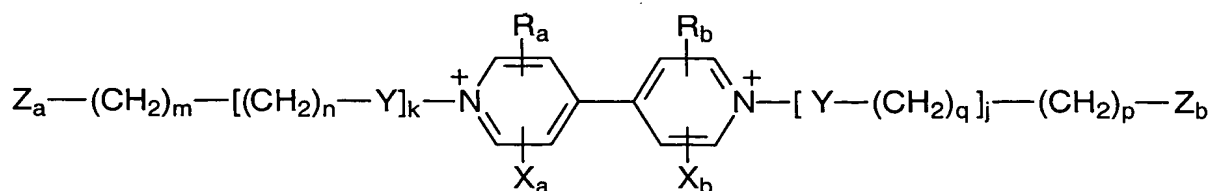
30 Ferner sind bei dem Schaltungselement auf der ersten Schicht aus dem elektrisch isolierenden Substratmaterial elektrisch inerte Moleküle immobilisiert, die eine Matrix ausbilden, die

den mindestens einen diskreten Bereich mit den monomolekularen Schicht aus Bispyridinium-Molekülen umgibt.

Unter einem redox-aktiven Bispyridinium-Molekül oder eine redox-aktiven Bispyridinium-Verbindung wird hier eine chemische Verbindung verstanden, die reversibel Elektronen aufnehmen und abgeben kann, d.h. chemisch gesprochen, ihren Oxidationszustand durch Reduktion und Oxidation ändern kann, und wobei eine Bispyridinium-Einheit (vgl. **Fig.1,2**) als der Elektronenakzeptor bzw. Elektronendonator dient. Bei diesem Redox-Vorgang der Bispyridinium-Einheit oder -Gruppe, die auch unter der Abkürzung „bipy“ bekannt, liegt diese entweder als zweifach positiv geladenes Kation oder nach Elektronenaufnahme als einfach positiv geladenes Radikalkation vor. Dieser Redoxvorgang lässt sich durch die Reaktionsgleichung $\text{bipy}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{bipy}^{\cdot+}$ beschreiben.

Generell lässt sich in einem hier beschriebenen Schaltungselement als funktionelle Einheit jede Verbindung mit einer oder mehreren Bispyridinium-Einheiten einsetzen, die die beiden oben beschriebenen Oxidationszustände reversibel durchlaufen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind diese Bispyridinium-Moleküle Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei in Formel (I)

eines oder mehrere der Kohlenstoffatome der beiden aromatischen Ringssysteme der Bipyridinium-Einheit unabhängig voneinander durch (mindestens) eine Gruppierung X_a bzw. X_b ersetzt sein kann, die jeweils für ein Heteroatom steht, das aus S, N und O ausgewählt wird, oder für eine Leerstelle steht (d.h. wodurch ein 5-Ring erzeugt wird)

eines oder mehrere der Kohlenstoffatome der beiden Ringssysteme jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten R_a bzw. R_b aufweisen kann, der jeweils unabhängig für Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen, CN, OCN, NCO, COOH, COOR', CONHR', NO₂, OH, OR', NH₂, NHR', NR'R'', SH und SR' steht, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl oder Alkynyl sein kann, oder

wobei R_a und R_b zusammen eine Verbrückung zwischen den beiden aromatischen Ringsystemen bilden kann, die 1 bis 3 Atome umfasst, wobei die Atome unabhängig voneinander aus C, S, N und O ausgewählt werden und durch eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung miteinander verknüpft sein können und ferner einen Substituenten R_c aufweisen können, wobei der Substituent R_c die für R_a und R_b oben angegebene Bedeutung hat,

Y für eine Gruppe steht, die unabhängig voneinander aus CH₂, O, S, NH, NR', COO, CONH, CH=CH, C≡C oder Aryl ausgewählt werden kann,

Z_a und Z_b unabhängig voneinander jeweils CH₃, -CH=CH₂, SH, -S-S-, -S(CO)-CH₃, SiCl₃, Si(OR)₃, SiR(OR')(OR''), SiR(OR')₂, Si(R'R'')NH₂, COOH, SO₃, PO₃H, oder NH₂ sein kann, wobei R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkenyl oder Alkynyl sein kann,

wobei n, q jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 12 annehmen können,

6

j und k jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 6 annehmen können,

p und m jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 12 annehmen können.

5

Dabei sind Verbindungen bevorzugt, bei denen die am Stickstoffatom des jeweiligen Ringes gebundene Kette jeweils nicht mehr als insgesamt als 20 Atome aufweist. Dabei sind wiederum Verbindungen bevorzugt, bei denen insgesamt beide Ketten zusammen eine Gesamtlänge von mehr als 30 Atomen aufweisen. Mit Hilfe der Indices ausgedrückt, bedeutet dies, dass $(j \cdot q + p)$ bzw. $(k \cdot n + m)$ vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander einen Wert (ganze Zahl) nicht größer als 20 annehmen sind. Die Summe aus $(j \cdot q + p) + (k \cdot n + m)$ ist dabei vorzugsweise somit nicht größer als 30. Der Klarheit halber sei hier betont, dass die Gruppe Z nicht bei dieser Betrachtung der Kettenlänge der beiden an den N-Atomen gebunden Substituenten berücksichtigt ist (vgl. die weiter unten folgenden detaillierte Definition von Z).

20

Da die hier verwendeten Bispyridinium-Verbindungen generell in kationischer Form vorliegen, werden die Bispyridinium-Verbindungen in Form ihrer geeigneten Salze eingesetzt. Als Gegen-Ion eignen sich z.B. das Hydroxid-Anion (OH^-), die Anionen der Halogenide, insbesondere Br^- und Cl^- , Anionen organischer Säuren wie Acetat oder komplexe Anionen wie das PF_6^- -Anion, oder andere komplexe Anionen wie die Anionen starker Säuren wie NO_3^- , ClO_4^- , oder SO_4^{2-} . Weitere Beispiele für geeignete Anionen sind komplexe Anionen wie BF_4^- , CF_3SO_3^- (Triflat), $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ oder komplexe Metall-Anionen wie $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

30

Alkylgruppen können den hier beschriebenen Verbindungen von Formel (I) oder (II) geradkettig oder verzweigt, substituiert

oder unsubstituiert sein. Dies trifft auch zu, wenn sie in anderen Gruppen vorkommen, z.B. in Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxycarbonylgruppen. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt sind

5 Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere in den Verbindungen gemäß Formel (I). Der Begriff Alkyl umfasst ferner Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, die ebenfalls substituiert oder unsubstituiert sein können.

10 Alkenyl und Alkynylgruppen in den Verbindungen von Formel (I) oder (II) können ebenfalls geradkettig oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert sein. Dies trifft auch zu, wenn sie in anderen Gruppen vorkommen, z.B. in Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxycarbonylgruppen. Bevorzugt sind Alkenyl-
15 oder Alkynylgruppen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt sind Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere in den Verbindungen gemäß Formel (I). Der Begriff Alkenyl umfasst ferner Cycloalkenylgruppen mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, die
20 ebenfalls substituiert oder unsubstituiert sein können.

Ein hier bevorzugter Substituent der Alkyl- Alkenyl oder Alkynylgruppen ist Halogen, d.h. Fluor, Chlor, Brom oder Iod, wobei Fluor besonders bevorzugt wird.

25

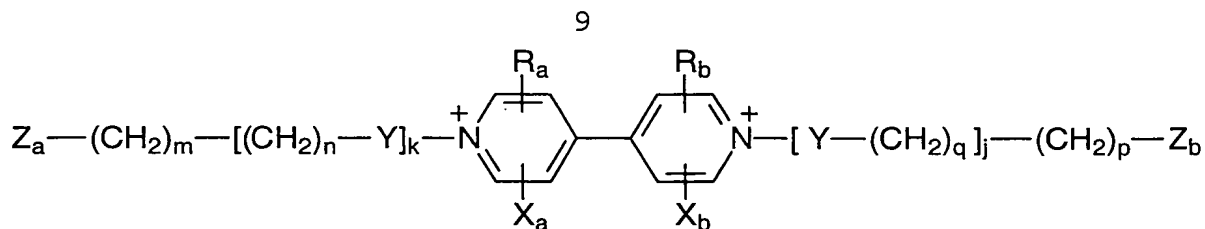
Wenn R_a und R_b zusammen eine Verbrückung zwischen den beiden Ringssystemen der Verbindungen gemäß Formel (I) bilden, sei an dieser Stelle betont, dass in diesem Fall eine HC=CH Gruppe eine bevorzugte Alkenylgruppe darstellt, die
30 vorzugsweise eine Verbrückung zwischen den Ringatomen 2 und 9 und/oder 4 und 5 bildet. Somit gehören annelierte aromatische Systeme wie 2,7-Diazaphenanthren (im Fall von nur einer Verbrückung) oder 2,7-Diazapyrenium (im Fall von zwei

Verbrückungen) zu den hier bevorzugt eingesetzten Bispyridinium-Grundgerüsten (vgl. **Fig.2**). Gleichwohl können davon abgeleitete (annelierte) heterocyclische Verbindungen in der vorliegenden Erfindung verwendet werden (vgl.

5 Definition von R_a und R_b). Ein weiteres beispielhaftes Bispyridinium-Grundgerüst, bei dem die Substituenten R_a und R_b eine Verbrückung bilden, ist das aus [4] bekannte Tetrahydrodiazapyren (vgl. **Fig.2**). Der Klarheit halber sei gesagt, dass derartige Systeme selbstverständlich, wie anhand
10 der Definition von Formel 1 ersichtlich, ferner einen Substituenten R_c aufweisen können. In einer Ausführungsform ist R_c vorzugsweise Halogen, wobei wiederum Fluor bevorzugt wird.

15 Die Bedeutung von Aryl in den Verbindungen gemäß Formel (I) schließt substituierte und unsubstituierte carbocyclische aromatische Gruppen wie Phenyl, Naphthyl, Anthracyl sowie heterocyclische aromatische Gruppen wie N-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-
20 Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Pyrimidyl, 4-Pyrimidyl, 2-Pyranyl, 3-Pyranyl, 4-Pyranyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyrazinyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl and 5-Oxazolyl ein. Ar beinhaltet ebenfalls annellierte polycyclische aromatische
25 Ringsysteme wie Chinolin oder 9H-Thioxanthene-10,10-dioxid, bei denen ein carbocyclischer aromatischer Ring mit einem oder mehreren heterocyclischen Ringen kondensiert ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner auch neue
30 Bispyridinium-Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib)



wobei in Formel (Ib)

- 5 (mindestens) eine Gruppierung X_a bzw. X_b ersetzt sein kann, die jeweils für ein Heteroatom steht, das aus S, N und O ausgewählt wird, oder für eine Leerstelle steht (d.h. wodurch ein 5-Ring erzeugt wird)
- eines oder mehrere der Kohlenstoffatome der beiden
- 10 Ringssysteme jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten R_a bzw. R_b aufweist, der jeweils unabhängig für Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl, Alkinyl, Halogen, CN, OCN, NCO, COOH, COOR', CONHR', NO₂, OH, OR', NH₂, NHR', NR'R'', SH und SR' steht, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Alkyl,
- 15 Aryl, Alkylaryl, Alkenyl oder Alkinyl sein kann, oder
- wobei R_a und R_b zusammen eine Verbrückung zwischen den beiden aromatischen Ringsystemen bildet, die 1 bis 3 Atome umfasst, wobei die Atome unabhängig voneinander aus C, S, N und O ausgewählt werden und durch eine Einfach-, Doppel- oder
- 20 Dreifachbindung miteinander verknüpft sein können und ferner einen Substituenten R_c aufweisen können, wobei der Substituent R_c die für R_a und R_b oben angegebene Bedeutung hat,
- Y für eine Gruppe steht, die unabhängig voneinander aus
- 25 CH₂, O, S, NH, NR', COO, CONH, CH=CH, C≡C oder Aryl ausgewählt werden kann,
- Z_a und Z_b unabhängig voneinander jeweils CH₃, -CH=CH₂, SH, -S-S-, -S(CO)-CH₃, SiCl₃, Si(OR)₃, SiR(OR')(OR''), SiR(OR')₂, Si(R'R'')NH₂, COOH, SO₃, PO₃H, oder NH₂ sein kann,

10

wobei R' und R" jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkenyl oder Alkynyl sein kann,

wobei n, q jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 12 annehmen können,

5 j und k jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 6 annehmen können,

p und m jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 12 annehmen können,

wobei die folgenden Verbindungen ausgenommen sind:

10 N,N'-Dimethyl-4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-diazapyreniumdiiodid (in [4] beschrieben);

1,1',2,2'-tetramethyl-4,4'-bispyridinium; 1,1',2,-trimethyl-4,4'-bispyridinium (in [5] und [6] beschrieben);

N,N'-Dimethyl-2,7-diazapyrenium (in [7] beschrieben);

15 N-methyl-N'-(p-toloyl)-2,7-diazapyrenium (in [7] beschrieben);

1,1'-Dimethyl-2-phenyl-6-(p-toloyl)-4,4'-bispyridiumdi-perchlorat (in [8] beschrieben);

20 1,1'-Dimethyl-2-phenyl-4,4'-bispyridiumdiperchlorat (in [8] beschrieben);

6-(Phenyl)-1,1',2-trimethyl-4,4'-bispyridiumdi-perchlorat (in [8] beschrieben);

1,1'-Dimethyl-2-phenyl-6-(2,5-dichloro-3-thienyl)-4,4'-bispyridiumdiperchlorat (in [8] beschrieben).

25

Dabei sind Verbindungen bevorzugt, bei denen die am Stickstoffatom des jeweiligen Ringes gebundene Kette jeweils nicht mehr als insgesamt als 20 Atome aufweist. Dabei sind wiederum Verbindungen bevorzugt, bei denen insgesamt beide

30 Ketten zusammen eine Gesamtlänge von mehr als 30 Atomen aufweisen. Mit Hilfe der Indices ausgedrückt, bedeutet dies, dass $(j \cdot q + p)$ bzw. $(k \cdot n + m)$ vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander einen Wert (ganze Zahl) nicht größer als 20

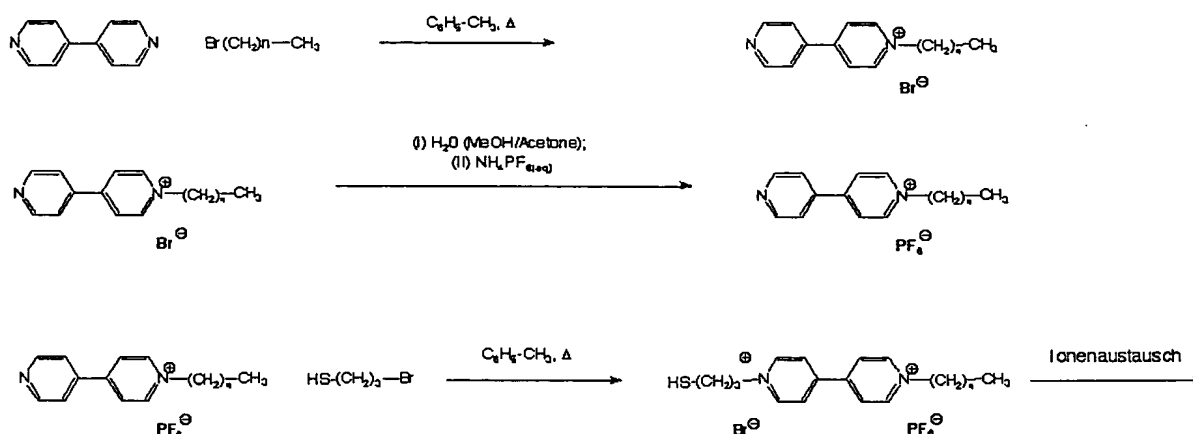
annehmen sind. Die Summe aus $(j \cdot q + p) + (k \cdot n + m)$ ist dabei vorzugsweise somit nicht größer als 30.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von

- 5 Bispyridinium-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)/(Ib) als funktioneller Bestandteil von (elektrischen) Speichereinheiten, insbesondere als funktioneller Bestandteil von Permanentspeichern.

- 10 Die Darstellung von Bispyridinium-Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. (Ib) erfolgt vorzugsweise stufenweise, indem zuerst die Bispyridinium-Einheit synthetisiert wird und dann die Quarternisierung am Stickstoffatom erfolgt. Dabei lassen sich unsubstituierte Bispyridine in Analogie zu den Biphenylen
15 z.B. mittels der Ullmann-Kopplung (C-C-Verknüpfung von Arylhalogeniden mit Kupfer), oder Wurtz-sche Synthese (stufenweise Umsetzung mit Kupfer, die die Ausbildung unsymmetrischer Verbindungen erlaubt) darstellen, siehe dazu z.B. [9] und die dort angegebenen Zitate. Das unsubstituierte
20 Bispyridin ist kommerziell erhältlich.

- Die Anbindung der N-Substituenten an die Bispyridinium-Einheit erfolgt durch einfache Quartärnisierung mit R-X. Für den einfachsten Fall z.B. durch Umsetzung von Bipyridyl mit
25 Reagenzien wie Methyljodid in Benzol (siehe z.B. [10] oder [11]). Dies ergibt dann direkt die symmetrisch N-substituierten Bispyridinium-Verbindungen oder wenn ein geeigneter Rest X verwendet wird, stufenweise auch unsymmetrische Verbindungen (die Wahl von X steuert hierbei
30 die Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln) und wird gefolgt von Austausch des Gegen-Ions und Substitution des zweiten N-Atoms. Allgemein kann dies wie folgt formuliert werden.



5 Die Substitution an den Stickstoffatomen, die zu asymmetrischen Verbindungen führt, kann z.B. in einer Zweischrittreaktion erfolgen, wie in [12] anhand der Synthese von N-(n-Decyl)-N'-(10-mercaptododecyl)-4,4'-bispyridinium beschrieben (vgl. hierzu auch [13] oder [14] sowie [15]).

10

Die Substitution der Bispyridinium-Einheit durch R_a und R_b , wobei diese sowohl Substituenten mit elektronenspendenden als auch elektronenziehenden Eigenschaften sein können, kann als vorangehende Reaktion wie z.B. in [16], [17] oder [18]

5 beschrieben erfolgen (vgl. insbesondere [16] Schemata 1 und 2; [17] Verbindungen 6). Ausgehend von einer Bispyridinium-Verbindung, die in 2-Position eine Hydroxylgruppe trägt (vgl. R2 in [17]), ist es ferner z.B. möglich, durch Umsetzung mit P_2S_5 unter Ringbildung zu einem -S-S- bzw. -S- verbrückten System (vgl. Definition von R_a und R_b) zu gelangen. Ferner, und insbesondere bei Verwendung von 2,7-Diazaphenanthren als Bispyridinium-Einheit kann die Einführung der Substituenten R_a und R_b analog zu dem in [19] beschriebenen Verfahren durchgeführt werden (siehe dort insbesondere Verbindungen 6

20 und 7).

25

Verbindungen mit (zusätzlichen) Heteroatomen, d.h. einer oder mehreren Gruppen X, können zum Beispiel mittels der in [18] beschriebenen Synthese erhalten werden (vgl. dort Block 4 und 5).

In den Verbindungen nach Formel (I)/(Ib) können die Gruppe X wie auch die Substituenten R zur Beeinflussung und gezielten Steuerung der elektrochemischen Eigenschaften, d.h. insbesondere der Redoxpotentiale, der Bispyridinium-Einheit herangezogen werden. Durch solche Substitutionen kann der Ladungsausgleich bei einem Schaltvorgang in dem Schaltungselement unterstützt werden.

15 So lassen sich z.B. durch elektronenreiche Substituenten R, wie z.B. Alkyl oder Arylreste, die einen induktiven, elektronenspendenden Effekt (den sogenannten +I-Effekt) ausüben, die Elektronenabgabe durch die Bispyridinium-Einheit, erleichtern, und dadurch das Reduktionspotential
20 erniedrigen. Gleiches gilt für Substituenten, die freie Elektronenpaare zur Verfügung stellen und die Ausbildung mesomerer Grenzstrukturen ermöglichen, d.h. einen +M-Effekt zeigen. Beispiele für solche Substituenten sind -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -SR oder Fluor.

25 Gegenläufige Effekte, d.h. die Erhöhung des Oxidationspotentials lassen sich durch Substituenten mit elektronenziehenden -I und -M Effekten (z.B. -CN, -NO₂, -COOH, -SO₃H) bzw. mit Substituenten wie Cl, bei denen ein
30 elektronenziehender Effekt einen elektronenspendenden Effekt überwiegt, erzielen.

Diese Effekte sollten ableitbar sein und im guten Einklang liegen z.B. mit Trends und Erkenntnissen aus der Photoelektronenspektroskopie (siehe z.B. [20]). Daraus ist zum Beispiel für substituierte Benzole das

- 5 Ionisierungspotential bekannt, was mit der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) korreliert. +I und +M-Substituenten haben energiereichere HOMOs als Benzol, d.h. niedrigere Ionisierungspotentiale (entsprechend einer leichteren Oxidierbarkeit), im Falle von -M, bzw. -I-Substituenten ist der Effekt umgekehrt. Dieser Einfluss auf die Ionisierungspotentiale ist zwar nicht ganz so stark, aber auch deutlich vorhanden. Diese Beziehung sollte vor allem gelten, weil die elektrophile aromatische Substitution mit dem reaktionsbeschleunigenden Einfluss von +M/+I-
- 15 Substituenten über eine Primärreaktion des aromatischen Elektronensystems mit E^+ verläuft, d.h. also einer Oxidation des Aromaten entspricht.

- Durch den Substituenten Y können ebenfalls die
- 20 elektrochemischen Eigenschaften der hier verwendeten Bispyridinium-Verbindungen in der für die Substituenten R und X vorstehend beschriebenen Weise beeinflusst werden.

- Eine bevorzugte Klasse von Bispyridinium-Verbindungen sind
- 25 Moleküle mit langkettigen Alkylresten. Diese Verbindungen haben den Vorteil, dass sie die Ausbildung selbstorganisierender Schichten der redox-aktiven Moleküle auf der Oberfläche des elektrisch leitfähigen Materials ermöglichen. Bei solchen Verbindungen nehmen j und k in
- 30 Formel (I) die Werte 0 an.

In einer Ausführungsgestaltung sind in der vorliegenden Erfindungen Moleküle bevorzugt, bei denen die am Pyridin-

Stickstoffatom befindlichen (Alkyl)-Ketten eine Länge von mit 6 bis 12 Atomen aufweisen. Es ist jedoch auch möglich, kürzere oder längere Ketten zu verwenden, solange die Redoxeigenschaften der Bispyridinium-Moleküle und die Funktionalität des Schaltungselements dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Der Buchstabe Z in Formel (I) steht für eine Kopf- oder Ankergruppe, mittels deren die Bispyridinium-Verbindungen auf den elektrisch leitfähigen Materialien aufgebracht werden. Diese Immobilisierung kann durch physikalische oder chemische Wechselwirkungen erfolgen.

Diese Wechselwirkungen schließen hydrophobe oder ionische (elektrostatische) Wechselwirkungen und kovalente Bindungen ein. Beispielsweise kann bei Verwendung von Thiolgruppen als Substituent und Gold als leitfähigem Material, das auf dem Substratmaterial aufgebracht ist, die Immobilisierung durch die sogenannte Gold-Schwefel-Kopplung erfolgen.

20

Bei Verwendung von Gruppen wie z.B. SH, SiCl₃ oder NH₂, COOH kann eine direkte kovalente Verknüpfung der Bispyridinium-Verbindung mit dem elektrisch leitfähigen Material erfolgen. Hierbei ist es auch möglich, Disulfid-Verbindungen (RSSR'), wobei R=R'= Bipyridylhaltiges Molekül, bzw. R= Bipyridylhaltiges Molekül, und R' einfach Methyl oder kurzes Alkyl) zu verwenden, die ebenfalls Monoschichten auf Gold bilden, dies jedoch über nicht kovalente Wechselwirkungen bewerkstelligen. Möglich ist es auch, z.B. wenn freie Hydroxyl-Gruppen, auf der Oberfläche des elektrisch leitfähigen Materials ausgebildet werden können (z.B. bei Verwendung von dotiertem Silizium), Alkoxysilane für die

30

16

Anbindung zu nehmen, z.B. $-\text{SiR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ mit R und R' Alkyl, R' typischerweise Methyl oder Ethyl, $n = 0-2$).

Die kovalente Verknüpfung kann dabei über jede geeignete
 5 Verknüpfungsschemie erfolgen. Möglich ist jedoch auch, einen kurzen separaten Linker zur Immobilisierung der redox-aktiven Verbindungen zu verwenden.

Die Wahl der jeweiligen Kopfgruppe kann auch von der Art des elektrisch leitfähigen Materials beeinflusst werden. So eignen sich zum Beispiel im Falle von Gold als leitfähigem Material insbesondere Thiole als Ankergruppen; bei Verwendung von Palladium kommen z.B. Cyanide und Isocyanide als bevorzugte Kopfgruppen in Betracht und für Silizium-
 15 Oberflächen sind Silylchloride, Silylamine $\text{Si}(\text{R}'\text{R}'')\text{NH}_2$ sowie wie oben Alkoxysilane, $-\text{SiR}'_n(\text{OR}'')_{3-n}$ mit R' und R'' = Alkyl, (typischerweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl etc., $n =$ vorzugsweise 0-5, besonders bevorzugt $n = 0-2$) gut geeignete Ankergruppen für die Immobilisierung.

20

Eine andere für die Immobilisierung generell gut geeignete und daher ebenfalls bevorzugte Kopfgruppe ist $-\text{S}(\text{CO})-\text{CH}_3$.

In einer Ausführungsform des Schaltungselements ist eine
 25 kovalente Verknüpfung der redox-aktiven Verbindungen an das erste und/oder das zweite leitfähigen Material bevorzugt, weil dadurch die Orientierung der Moleküle und der (elektrische) Kontakt zu den leitfähigen Materialien gewährleistet werden kann.

30

Unter einem elektrisch inerten Molekül wird hier eine chemische Verbindung verstanden, die als elektrischer Isolator dient und vorzugsweise auch chemisch inert ist,

17

insbesondere oxidations- oder reduktionsbeständig ist, und somit den Schaltungsvorgang, der durch die redox-aktiven Bispyridinium-Moleküle bewirkt wird, nicht stört. Wegen ihrer Eigenschaft als elektrischer Isolator zu dienen, bilden die

5 Schichten aus den inerten Molekülen, die man folglich auch als Isolatormoleküle bezeichnen kann, eine isolierende Matrix, um die einzelnen aktiven Bereiche (Positionen) des Schaltungselements voneinander elektrisch zu trennen.

Prinzipiell kann jede Art von Molekülen, die die eben genannten Anforderungen erfüllen, in dem Schaltungselement der Erfindung eingesetzt werden. Dabei können auch verschiedene Arten von inerten Molekülen verwendet werden, um eine isolierende Matrix zu bilden.

15

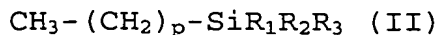
In einer bevorzugten Ausführungsform des Schaltungselements sind die elektrisch inerten Moleküle Verbindungen mit einem langkettigen (gesättigten) Alkylrest.

20 Vorzugsweise weisen die elektrischen Moleküle eine Kopfgruppe auf, mittels derer sie an die erste Schicht aus dem elektrisch isolierenden Substratmaterial gebunden werden können. Dabei ist eine Immobilisierung über nicht-kovalente oder kovalente Bindungen möglich. Es ist möglich, die inerten

25 Moleküle auch an der Schicht aus dem zweiten elektrisch leitfähigen Material zu immobilisieren.

Vorzugsweise sind die inerten Matrix-bildenden Moleküle Alkylsilylverbindungen der allgemeinen Formel

30



sind, wobei in Formel (II) p für eine ganze Zahl zwischen 1 und 30, vorzugsweise 1 und 20 steht, und wobei die inerten Moleküle über mindestens einen der Reste R_1 , R_2 und R_3 , der unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, OR' , NHR' , $NR'R''$ sein kann, wobei R' und R'' Alkyl ist (typischerweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl etc., n = vorzugsweise 0-5, besonders bevorzugt $n=0-2$), auf der ersten Schicht immobilisiert sind. Solche Verbindungen sind kommerziell erhältlich, z.B. von ABCR/Gelest (einfachere Verbindungen auch bei Fluka oder Aldrich). Diese Verbindungen sind insbesondere bevorzugt, wenn ein Substrat auf Siliziumbasis verwendet wird. In diesem Fall erfolgt eine kovalente Bindung der inerten Isolator-Moleküle über freie Hydroxygruppen auf der Oberfläche des Substratmaterials.

15

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Länge der Alkylketten der elektrisch inerten Moleküle von der jeweils gewählten Bispyridinium-Verbindungen abhängt. Es ist günstig, wenn die Länge der Moleküle annähernd gleich ist, um so

annähernd gleiche Dicken der monomolekularen Schichten zu erzielen. Die Anzahl der Alkyleinheiten in der isolierenden Schwanzgruppe der inerten Isolator-Moleküle kann anhand der bekannten Bindungslängen abgeschätzt werden. Allerdings ist auch eine rein empirische Vorgehensweise zur Ermittlung der am besten geeigneten Moleküllänge möglich.

25

Folglich ist die Verwendung von elektrisch inerten Moleküle mit einem langkettigen Alkylrest, insbesondere von Alkylsilylverbindungen der Formel (II) in Schaltungselementen ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

30

In einer Ausgestaltung ist das hier offenbarte Schaltungselement ein Element, bei dem eine Vielzahl

diskreter Bereiche aus dem ersten elektrisch leitenden Material in das Substratmaterial eingebettet und/oder auf dem Substratmaterial aufgebracht ist. Diese Ausgestaltung ermöglicht es zum Beispiel, das Schaltungselement der

5 Erfindung als einen elektrischen Speicher mit einer Vielzahl von Speicherzellen auszubilden.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass es selbstverständlich möglich ist, sowohl unterschiedliche Bispyridinium-Verbindungen auf einem einzelnen diskreten Bereich des leitfähigen ersten Materials aufzubringen. Ferner ist es auch möglich, verschiedene dieser Bereiche mit verschiedenen redox-aktiven Verbindungen zu versehen, um dadurch die Eigenschaften des Schaltungselement an einen

15 bestimmten Verwendungszweck anzupassen.

Bei einer bevorzugten Ausgestaltung des Schaltungselements ist das erste elektrisch leitfähige Material Gold, Silber Palladium, Platin oder Silizium. Der diskrete Bereich, den

20 das erste leitfähige Material einnimmt, kann als Elektrode in dem Substratmaterial ausgestaltet sein.

Bei einer anderen Ausgestaltung des hier offenbarten Schaltungselements weist die Schicht aus dem zweiten

25 elektrisch leitfähigen Material vorzugsweise Titan und/oder Aluminium auf. Die zweite Schicht kann ebenfalls als Elektrode ausgestaltet sein. Zudem sind als weitere Materialien zur Ausbildung der zweiten Elektrode, die Materialien der ersten Elektrode geeignet.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das hier beschriebene Schaltungselement zwischen zwei Elektroden angeordnet. Diese Elektroden können das erste und das zweite

elektrisch leitende Material sein. In dieser Ausgestaltung, d.h. bei Anordnung zwischen zwei Elektroden, stellt das Schaltungselement der vorliegenden Erfindung einen veränderbaren Widerstand und folglich ein Speicherelement dar.

In einer Weiterbildung, bei der eine Vielzahl von redox-aktiven Bispyridiniumschichten verwendet wird, bildet eine Anordnung derartiger Speicherelemente eine Speichermatrix, d.h. sie kann als ein elektrischer Speicher verwendet werden. Ein Vorteil dieser Ausgestaltung ist die Verwendung eines molekularen Zweipols als Speicherelement, wodurch gegenüber konventionellen Speicherelementen wie RAMs der Verdrahtungsaufwand reduziert und die Packungsdichte erhöht wird. Somit bietet das Speicherelement der Erfindung den Zugang zu einem hochintegrierbaren elektrischen Speicher. Das Speicherelement ist vorzugsweise ein Permanentspeicherelement und der auf einer Vielzahl von Speicherelementen basierende elektrische Speicher ist vorzugsweise ein Permanentspeicher. Ein solcher Permanentspeicher kann z.B. als Speicher für graphische Information dienen, beispielsweise als Speicher für „on-chip“ Videofilme.

Bei dem Verfahren der Erfindung zur Herstellung eines Schaltungselements wird zunächst eine erste Schicht aus einem isolierenden Substratmaterial vorgelegt und ein erstes elektrisch leitfähiges Material an mindestens einer diskreten Position in das Substratmaterial eingebettet und/oder auf dem Substratmaterial aufgebracht.

Danach werden redoxaktive Bispyridinium-Moleküle als monomolekulare Schicht auf dem mindestens einen diskreten Bereich aus dem ersten elektrisch leitfähigen Material

immobilisiert. Daraufhin werden elektrisch inerte Moleküle auf der ersten Schicht aus dem elektrisch isolierenden Substratmaterial immobilisiert. Dadurch bilden die elektrisch inerten Moleküle eine Matrix aus, die den mindestens einen Bereich mit der monomolekularen Schicht aus Bispyridinium-Molekülen umgibt.

10 Dann wird bei dem Verfahren eine zweite Schicht mit einem zweiten elektrisch leitfähigen Material auf die Schicht aus den elektrisch inerten Molekülen und den Bispyridinium-Molekülen aufgebracht. Dadurch treten die Bispyridinium-Moleküle der monomolekularen Schicht mit dem zweiten elektrisch leitfähigen Material der zweiten Schicht in Kontakt. Die inerten matrixbildenden Isolator-moleküle müssen
15 nicht auf dem zweiten leitfähigen Material immobilisiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Bispyridinium-Verbindungen jedoch auch auf dem zweiten elektrisch leitfähigen Material immobilisiert, um den elektrischen Kontakt mit diesem Material zu gewährleisten.
20 Diese Immobilisierung kann aufgrund der identischen Kopfgruppe Z in derselben Weise wie die Immobilisierung auf dem ersten leitfähigen Material erfolgen.

25

Bei dem Verfahren werden vorzugsweise als Bispyridinium-Moleküle Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet. Als elektrisch inerte Moleküle werden vorzugsweise Verbindungen mit einem langkettigen Alkylrest, insbesondere
30 Verbindungen gemäß Formel (II), verwendet.

Als erstes leitfähiges Material wird vorzugsweise Gold verwendet. Ferner wird das erste elektrische leitfähige

Material bevorzugt in einer regelmäßigen Anordnung in das Substratmaterial eingebettet und/oder aufgebracht.

Das Aufbringen der Schicht aus dem zweiten elektrischen

5 Material erfolgt vorzugsweise dadurch, dass das zweite elektrische Material auf die Schicht aus den elektrisch inerten Molekülen und den Bispyridinium-Molekülen aufgedampft wird.

10 In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird als zweites elektrisch leitendes Material Titan und/oder Aluminium verwendet.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Figuren

15 dargestellt und werden im weiteren näher erläutert.

Es zeigen

Figuren 1a und 1b die redox-aktive Bispyridinium-Einheit der
20 in der Erfindungen verwendeten Moleküle sowie eine schematische Darstellung der Arbeitsweise eines Schaltungselements der Erfindung;

Figuren 2a bis 2e Formeldarstellungen von in der Erfindung
25 bevorzugt verwendeten redox-aktiven Bispyridinium-Verbindungen und bevorzugt verwendeten elektrisch inerten Molekülen;

Figuren 3a bis 3e ein Ausführungsbeispiel des hier
30 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung eines Schaltungselements;

Figuren 4a bis 4c einen elektrischen Speicher, bei dem die hier beschriebenen Schaltungselemente verwendet werden, sowie dessen Arbeitsweise.

5 **Fig.1a** zeigt eine Formeldarstellung sowie eine schematische Darstellung der Bispyridinium-Einheit, anhand derer der auf molekularer Ebene ablaufende Redox-Vorgang der Bispyridinium-Einheit (des Bispyridinium-Grundgerüsts) veranschaulicht wird.

10

Das zweifach positiv geladene Kation 101, das in der Schemadarstellung die Bezugsziffer 102 trägt, ist die Spezies, die unterhalb eines vorgegebenen Reduktionspotentials nicht leitend ist.

15

Oberhalb dieses vorgegebenen Reduktionspotentials stellt das Kation 101 einen Elektronenakzeptor dar. Unter Aufnahme eines Elektrons wandelt sich das zweifach positiv geladene Kation zum einfach positiv geladenen Radikalkation 103 (104 in der schematischen Darstellung) um. Durch das freie Elektron wird das Radikalkation elektrisch leitfähig. Dieser Zustand liegt unterhalb des Oxidationspotentials des Radikalkations 103 vor. Oberhalb des Oxidationspotentials stellt das

20

Radikalkation folglich einen Elektronendonator dar. Die durch das Bezugszeichen 105 gekennzeichneten Alkylketten, die über das Stickstoffatom des jeweiligen Rings am Pyridinringsystem gebunden sind, nehmen an sich nicht an dem Redoxvorgang teil, sondern wirken eher als Isolator. Allerdings können in die Alkylketten eingebaute Substituenten wie vorstehend

25

30 beschrieben z.B. durch +M und/oder +I-Effekte die Lage des Redoxpotentials beeinflussen.

Fig.1b zeigt schematisch die Potentialverhältnisse und Arbeitsweise (das Schaltprinzip) eines als Speicherelements ausgestalteten Schaltungselement der vorliegenden Erfindung. Dieses Speicherelement kann ein Schaltungselement sein, bei dem das ein Bereich aus dem ersten elektrisch leitenden Material sowie die Schicht aus dem zweiten elektrisch leitenden Material als Elektrode ausgestaltet ist.

Beim Anlegen von kleinen positiven oder negativen Potentialen (das Potential ist auf der x-Achse in seiner relativen Lage angezeigt) werden noch keine Veränderungen des Redoxzustands initiiert. Dieser Bereich wird zum Lesen der Speicherzelle verwendet. Das Anlegen eines größeren negativen Potentials bewirkt eine Reduktion des Moleküls (Übergang zum Radikalkation). Dieser Bereich dient zum Beschreiben des Speicherelements. Wird ein größeres positives Potential an das Speicherelement angelegt, bewirkt dies eine Oxidation des Moleküls, d.h. eine Umwandlung in das Dikation. Dieser mit dem Potential beginnende Bereich wird zum Löschen des Speicherelements verwendet. Da dieser Redox-Prozess reversibel ist, können beliebig viele Schreib-, Lese- und Lösch-Vorgänge durchgeführt werden.

Fig.2a zeigt Bispyridinium-Verbindungen gemäß Formel (I), die bevorzugt in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. **Fig.2b** bis **Fig.2d** zeigen 2,7-Diazaphenanthren (205), 2,7-Diazapyrenium (206) und Tetrahydrodiazapyren (207) als Beispiele für ein Bispyridinium-Grundgerüst, bei dem die Substituenten R_a und R_b eine Verbrückung bilden. In **Fig.2e** ist in Formeldarstellung und schematisch eine Trichloralkylsilanverbindung 202 gezeigt, die eine bevorzugte Ausführungsform der elektrisch inerten Isolatormoleküle

darstellen. Die Kopf- oder Verankerungsgruppe zum Immobilisieren trägt das Bezugszeichen 203 und die langkettige (isolierende) Alkylkette das Bezugszeichen 204.

- 5 **Fig.3** veranschaulicht ein Beispiel des hier beschriebenen Verfahrens zur Herstellung eines Schaltungselements 300.

Fig.3a zeigt den Substratmaterial 301, in dem diskrete Bereiche 302, 303, 304 aus dem ersten elektrisch leitenden Material angeordnet sind. Das Substratmaterial ist ein Isolatormaterial wie Siliziumoxid. Die diskreten Bereiche 302, 303, 304 bestehen aus Gold.

Anschließend wird auf den Bereichen 302, 303, 304 eine redox-aktive Bispyridinium-Verbindung 305 immobilisiert (**Fig.3b**, **Fig.3c**), wobei jeweils auf diesen Bereichen eine monomolekulare Schicht aus den Molekülen der Verbindung 305 gebildet wird. Die Verbindung ist hier N,N-Di-(10-mercaptodecyl)-4,4'-bispyridinium-dibromid, das wie in [15] beschrieben synthetisiert werden kann. Die Immobilisierung an den Goldoberflächen der Bereiche 302, 303, 304 erfolgt daher über die Gold-Schwefel-Kopplung (vgl. Detailansicht in **Fig.3c**). Üblicherweise wird dafür die Bispyridiniumverbindung in einem organischen Lösungsmittel wie Hexan oder Ethanol (je nach Löslichkeit) in einer Konzentration von 10 bis 100 mM aufgenommen und in Kontakt mit der Substratoberfläche gebracht. Die Adsorption erfolgt danach normalerweise in einem Zeitraum von 30 Minuten bis ca. 12 Stunden (über Nacht) bei Raumtemperatur. Danach wird die Oberfläche sorgfältig mit Lösungsmittel abgespült. Die so mit den monomolekularen Schichten versehenen Substrate sind in Luft und Lösungsmittel (bei nicht zu hoher Temperatur) gut haltbar. Eine Übersicht über hier verwendbare Immobilisierungsverfahren bietet [21]).

Danach werden elektrisch inerte Moleküle 306 auf der Schicht des Substratmaterials 301 als monomolekulare Schicht immobilisiert (**Fig.3d**). Als Moleküle 306 dienen hierbei

5 Trichloralkylsilane oder Alkoxysilane mit einer Alkylkettenlänge von ca. 10 bis 30, vorzugsweise mit bis zu ca. 20 Kohlenstoffatomen. Die Immobilisierung erfolgt über kovalente Bindungen des Siliziumatoms mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des als Substratmaterials 301 verwendeten

10 Siliziumdioxids.

Im nächsten Schritt erfolgt die Ausbildung der zweiten elektrisch leitfähigen Schicht 307 des Schaltungselements (**Fig.3e**). Dazu wird zunächst eine Schicht 308 aus Titan auf

15 die monomolekularen Schichten der Bispyridinium-Verbindungen 305 und der Isolator-moleküle 306 unter Vakuum aufgedampft. Anschließend wird eine weitere Schicht 309 aus Aluminium unter Vakuum aufgedampft. Im Prinzip sind zum Aufbringen der zweiten elektrischen Schicht alle Verfahren anwendbar, welche

20 eine schonende Abscheidung der Metallschicht ermöglichen.

Auf diese Weise wird ein Schaltungselement mit einer Mehrzahl von molekularen Widerständen ausgebildet, das sich z.B. als Bestandteil einer Speicherzelle einsetzen lässt.

25 **Fig.4** zeigt einen Ausschnitt aus einem elektrischen Permanentspeicher 400 der vorliegenden Erfindung, der auf einer Vielzahl der hier beschriebenen Schaltungselementen beruht (vgl. **Fig.4c**).

30 Der Permanentspeicher 400 weist ein Substrat 401 aus einem Isolatormaterial auf, in dem eine Vielzahl von diskreten Bereichen 402 aus einem ersten leitfähigen Material

ausgebildet sind. Das Substrat/Isolatormaterial ist Siliziumdioxid, das erste leitfähige Material ist Gold. Die diskreten Bereiche aus Gold sind mit einem elektrischen Anschluss 403 versehen, d.h. als Elektrode ausgebildet.

- 5 Auf den Bereichen 402 aus Gold ist jeweils eine monomolekulare Schicht aus redox-aktiven Bispyridinium-Verbindungen 404 immobilisiert. Als Verbindung 404 wird hier N-(n-Decyl)-N'-(10-mercaptododecyl)-4,4'-bispyridinium eingesetzt, das gemäß [12] erhalten wird. Alternativ können
10 auch die in [13] und [14] beschriebenen Verbindungen verwendet werden.

- Auf dem Substratmaterial 401 ist eine Schicht aus Alkyltrichlorsilanverbindungen als elektrisch inerte
15 Isolatormoleküle 405 immobilisiert. Vorliegend wird hierzu Octadecyltrichlorsilan, $C_{18}H_{35}SiCl_3$ (kommerziell erhältlich z.B. bei Aldrich), verwendet.

- Die beiden Molekülschichten stehen im Kontakt mit einer
20 zweiten Schicht 406 aus elektrisch leitfähigem Material, das auf den Molekülschichten aufgebracht worden ist. Die zweite Schicht 406 weist eine Schicht 407 aus Titan und eine Schicht 408 aus Aluminium. Sie ist ferner mit einem elektrischen Anschluss 409 versehen und somit als Elektrode ausgebildet.

25

- Fig.4a** und **Fig.4b** zeigen den Vorgang der Speicherung von Information durch den Speicher 400. An eine ausgewählte Schicht der redox-aktiven Bispyridinium-Verbindungen 404 wird z.B. über den elektrischen Anschluss 403 (und den als
30 Elektrode ausgebildeten Bereich 402) ein negatives Potential angelegt, das größer als das Reduktionspotential der Bispyridinium-Verbindungen. Dies führt zu einer Spannung (Schreibspannung) an den Elektroden 403, 409 und zu einem

Schreibvorgang, dadurch, dass jede Bispyridinium-Einheit ein Elektron über den Bereich 402 aufnimmt und in die Form des einfach positiv geladenen Radikalkations übergeht (vgl. **Fig.1b**).

5

Der Löschvorgang, der ebenfalls Teil des Speichern von Information ist, geht folgendermaßen vor sich.

An eine ausgewählte Schicht der redox-aktiven Bispyridinium-Verbindungen 404 wird z.B. wiederum über den elektrischen Anschluss 403 ein positives Potential angelegt, das größer als das Oxidationspotential der Bispyridinium-Verbindungen. Dies ist mit einer Spannung (Löschspannung) an den Elektroden 403, 409 und einem Löschvorgang verbunden, bei dem jede Bispyridinium-Einheit unter Übergang in das zweifach positiv geladene Dikation ein Elektron mittels des Bereichs (der Elektrode) 402 abgibt.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bei dem Permanentpeicher 400 sowie auch bei allen anderen Ausgestaltungen, die auf eine Vielzahl separater Schaltungselemente der Erfindung zurückgreifen, jedes Schaltungs- bzw. Speicherelement individuell ansteuerbar/adressierbar sein kann.

25

Der Lesevorgang ist in **Fig.4c** veranschaulicht. Bei diesem Vorgang wird eine sogenannte Lesespannung angelegt, die den Redoxzustand der Bispyridinium-Verbindungen 404, wie er in den einzelnen Speicherelementen momentan vorliegt, nicht beeinflusst. Das heißt, die angelegte Potentialdifferenz bewirkt weder eine Oxidation noch eine Reduktion der Bispyridinium-Moleküle in den einzelnen separaten Speicherelementen. Die Lesespannung führt zu einem Stromfluss

durch jedes Speicherelement (durch die Pfeile 410 symbolisiert), dessen Größe durch den jeweiligen Ladungszustand in den Speicherelementen bedingt ist, und der zur weiteren Informationsverarbeitung herangezogen wird.

5

Im Fall von Molekülschichten, bei denen die Bispyridinium-Moleküle als Dikation vorliegen, wird dabei ein kleiner oder gar kein Strom gemessen. Bei Schichten, bei denen die Bispyridinium-Einheiten der Moleküle als einfach positiv geladenes Radikalkation vorliegen, wird ein (größerer) Stromfluss gemessen.

10

Der Permanentspeicher 400 stellt somit einen kleinen, skalier- und adressierbaren Speicher dar, dessen konstruktiver Aufbau im Vergleich zu konventionellen Speichern wie DRAMs oder SRAMs wesentlich vereinfacht ist und z.B. eine geringere Verdrahtung benötigt.

15

In diesem Dokument sind folgende Veröffentlichungen zitiert:

- 5 [1] C.P. Collier et al., Electronically configurable
molecular-based logic gates, Science, Vol. 285, S. 391-
394, 1999
- 10 [2] C.P. Collier et al., A [2]Catenane-based solid state
electronically reconfigurable switch, Science, Vol. 289,
S. 1172-1175, 2000
- [3] D.I. Gittins et al., A nanometre-scale electronic switch
consisting of a metal cluster and redox-addressable
groups, Nature, Vol. 408, S. 67-69, 2000
- 15 [4] Kawashima et al., The synthesis and properties of a
methylviologen analogue, Tetrahedron Letters, Vol. 25,
Nr. 25, S. 1585-1586, 1984
- [5] JP 56118002
- 20 [6] JP 57014507
- [7] A.J. Blacker et al. Molecular Anion Binding and
Substrate Photooxidation in Visible Light by 2,7-
25 Diazapyrenium Cations, Helvetica Chimica Acta, Vol. 70,
S. 1-12, 1987
- [8] R. Bauer et al., Synthesis and electrochemical
properties of some new bipyridinium and related
30 compounds Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 43(4), S. 475-
482, 1988

- [9] J. March, Advanced Organic Chemistry, 3. Auflage (Wiley, New York, 1985), S. 597ff
- [10] P. Stehle et al. Isotachophoresis of quarternary 4,4'-
5 Bipyridylium Salts -Analytical Control of synthesis and
purification procedures, J. Chromatogr. 449(1), 299-305,
1988
- [11] Blacker et al., Molecular anion binding and substrate
10 photooxidation in visible light by 2,7-diazapyrenium
cations, Helvetica Chimica Acta, 70, S. 1-12, 1987
- [12] H.C. DeLong & D.A. Buttry, Ionic Interaktions play a
major role in determining the electrochemical behavoir
15 of self-assembling viologen monolayers, Langmuir, 6, S.
1319-1322,1990
- [13] X. Tang et al., A vibrational spectroscopic study of the
structure of electroactive self-assembled monolayers of
20 viologen derivatives; Langmuir, 10, S. 2235-2240, 1994
- [14] H.C. DeLong & D.A. Buttry, Environmental Effects on
redox potential of viologen groups in electroactive
self-assembling viologen monolayers, Langmuir, 8, S.
25 2491-2496, 1992
- [15] D.I. Gittins et al., Diode-like electron transfer
accross nanostructured films containing a redox ligand,
J. Mater. Chem., Vol. 10, S. 79-83, 2000
30
- [16] R. Bauer, Rupert et al, On the synthesis and
electrochemical properties of some new bipyridium and

related compounds, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 43(4),
S. 475-82, 1988

5 [17] E.V. Dehmlow & A. Slegers, Synthesen von hydroxilierten
Bipyridinen, III: Synthese von unsymmetrischen und
symmetrischen Dihydroxybipyridinen, Liebigs Ann. Chem.
9, S. 953-959, 1992

10 [18] H. Fischer & A.L. Summers, Synthesis, polarography and
herbicidal activity of quaternary salts of 2-(4-
pyridyl)-1,3,5-triazines, 5-(4-pyridyl)pyrimidine, 2-(4-
pyridyl)pyrimidine and related compounds, J. Heterocycl.
Chem. 17(2), S. 333-336, 1980

15 [19] E.W. Gill & A. W. Bracher, The synthesis and
characterisation of some diazaphenanthrene derivatives,
J. Heterocyclic Chem. 20, S. 1107-1109, 1983

20 [20] D. W. Turner, Molecular Photoelectron Spectroscopy,
Wiley, London, 1970

[21] A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled
Monolayers, Chem. Rev., vol 96(4), 1533-1554 (1996).

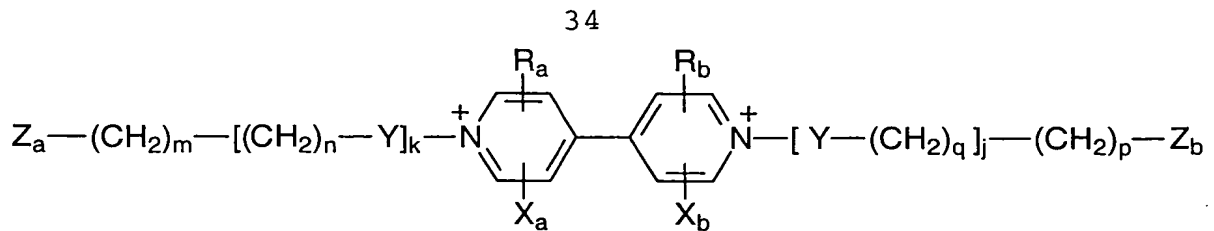
Patentansprüche

1. Schaltungselement mit einer ersten Schicht aus einem elektrisch isolierenden Substratmaterial,

- 5 • mit einem ersten elektrisch leitfähigen Material, das als mindestens ein diskreter Bereich dergestalt ausgebildet ist, dass es in das Substratmaterial eingebettet und/oder auf dem Substratmaterial aufgebracht ist,
- 10 • einer zweiten Schicht mit einem zweiten elektrisch leitfähigen Material, und
- 15 • einer monomolekularen Schicht aus redox-aktiven Bispyridinium-Molekülen, die zwischen der ersten Schicht aus dem elektrisch isolierenden Substratmaterial und der zweiten Schicht mit dem zweiten elektrisch leitfähigen Material angeordnet ist, wobei die Bispyridinium-Moleküle der monomolekularen Schicht auf dem elektrisch leitfähigen als mindestens ein diskreter Bereich ausgebildeten Material immobilisiert sind, und wobei Bispyridinium-Moleküle der monomolekularen Schicht mit dem zweiten elektrischen Material der zweiten Schicht in elektrischen Kontakt stehen, und
- 20 • bei dem auf der ersten Schicht aus dem elektrisch isolierenden Substratmaterial elektrisch inerte Moleküle immobilisiert sind, die eine Matrix ausbilden, die den mindestens einen diskreten Bereich mit der monomolekularen Schicht aus Bispyridinium-Molekülen umgibt.
- 25

2. Schaltungselement nach Anspruch 1,

- 30 bei dem die Bispyridinium-Moleküle Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind,



wobei in Formel (I)

5 eines oder mehrere der Kohlenstoffatome der beiden
aromatischen Ringssysteme der Bispyridinium-Einheit
unabhängig voneinander durch mindestens eine Gruppierung X_a
bzw. X_b ersetzt sein kann, die jeweils für ein Heteroatom
steht, das aus S, N und O ausgewählt wird, oder die für eine
10 Leerstelle steht,

 eines oder mehrere der Kohlenstoffatome der beiden
Ringssysteme jeweils unabhängig voneinander einen
Substituenten R_a bzw. R_b aufweisen kann, der jeweils
unabhängig für Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl, Alkinyl,
15 Halogen, CN, OCN, NCO, COOH, COOR', CONHR', NO₂, OH, OR',
NH₂, NHR', NR'R'', SH und SR' steht, wobei R' und R''
unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl oder
Alkinyl sein kann, oder

 wobei R_a und R_b zusammen eine Verbrückung zwischen den
20 beiden aromatischen Ringsystemen bilden kann, die 1 bis 3
Atome umfasst, wobei die Atome unabhängig voneinander aus C,
S, N und O ausgewählt werden und durch eine Einfach-, Doppel-
oder Dreifachbindung miteinander verknüpft sein können und
ferner einen Substituenten R_c aufweisen können, wobei der
25 Substituent R_c die für R_a und R_b oben angegebene Bedeutung
hat,

 Y für eine Gruppe steht, die unabhängig voneinander aus
CH₂, O, S, NH, NR', COO, CONH, CH=CH, C≡C oder Aryl ausgewählt
werden kann,

30 Z_a und Z_b unabhängig voneinander jeweils CH₃, -CH=CH₂,

SH, -S-S-, -C(CO)CH₃, SiCl₃, Si(OR)₃, SiR(OR')(OR''),
SiR(OR')₂, Si(R'R'')NH₂, COOH, SO₃, PO₃H, oder NH₂ sein kann,
wobei R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Aryl,
Arylalkyl, Alkenyl oder Alkynyl sein kann,

5 wobei n, q jeweils unabhängig voneinander einen Wert
zwischen 0 und 12 annehmen können,

j und k jeweils unabhängig voneinander einen Wert
zwischen 0 und 6 annehmen können,

p und m jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0
10 und 12 annehmen können.

3. Schaltungselement nach Anspruch 1 oder 2,
bei dem die elektrisch inerten Moleküle Verbindungen mit
einem langkettigen Alkylrest sind.

15

4. Schaltungselement nach Anspruch 3,
bei dem die inerte Moleküle eine Kopfgruppe aufweisen,
mittels derer sie kovalent an die erste Schicht aus dem
elektrisch isolierenden Substratmaterial gebunden sind.

20

5. Schaltungselement nach Anspruch 4,
bei dem die inerten Moleküle Alkylsilylverbindungen der
allgemeinen Formel

25 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_p-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ (II)

sind, wobei in Formel (II) p für eine ganze Zahl zwischen 1
und 30, vorzugsweise 1 und 20 steht, und wobei R₁, R₂ und R₃
unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, OR', NHR', NR'R''
30 sein kann, wobei R' und R'' gleich Alkyl ist.

6. Schaltungselement nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei dem eine Vielzahl diskreter Bereiche aus dem ersten

elektrisch leitenden Material in das Substratmaterial eingebettet und/oder auf dem Substratmaterial aufgebracht ist.

5 7. Schaltungselement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das erste elektrisch leitfähige Material Gold, Silber Palladium, Platin oder Silizium ist.

10 8. Schaltungselement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schicht aus dem zweiten elektrisch leitfähigen Material Titan und/oder Aluminium aufweist.

15 9. Schaltungselement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das erste elektrisch leitende Material und das zweite elektrisch leitende Material als Elektroden ausgestaltet sind.

10. Schaltungselement nach Anspruch 9, das ein Speicherelement ist.

20 11. Schaltungselement nach Anspruch 10, das ein Permanentspeicher ist.

25 12. Verfahren zur Herstellung eines Schaltungselements, bei dem

- eine Schicht aus einem isolierenden Substratmaterial vorgelegt wird,
- ein erstes elektrisch leitfähigen Material an mindestens einer diskreten Position in das Substratmaterial
- 30 eingebettet und/oder auf dem Substratmaterial aufgebracht wird,
- redoxaktive Bispyridinium-Moleküle als monomolekulare Schicht auf dem mindestens einen diskreten Bereich aus

dem ersten elektrisch leitfähigen Material immobilisiert werden,

- elektrisch inerte Moleküle auf der ersten Schicht aus dem elektrisch isolierenden Substratmaterial immobilisiert werden, wodurch die elektrisch inerten Moleküle eine Matrix ausbilden, die den mindestens einen Bereich mit der monomolekularen Schicht aus Bispyridinium-Molekülen umgibt,
- eine zweite Schicht mit einem zweiten elektrisch leitfähigen Material auf die Schicht aus den elektrisch inerten Molekülen und den Bispyridinium-Molekülen aufgebracht wird, wodurch die Bispyridinium-Moleküle der monomolekularen Schicht mit dem zweiten elektrischen Material der zweiten Schicht in Kontakt treten.

13. Verfahren nach Anspruch 12,
bei dem als Bispyridinium-Moleküle Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
bei dem als elektrisch inerten Moleküle Verbindungen mit einem langkettigen Alkylrest verwendet werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14,
bei dem als erstes leitfähiges Material Gold verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,
bei dem das erste elektrische leitfähige Material in einer regelmäßigen Anordnung in das Substratmaterial eingebettet und/oder aufgebracht wird.

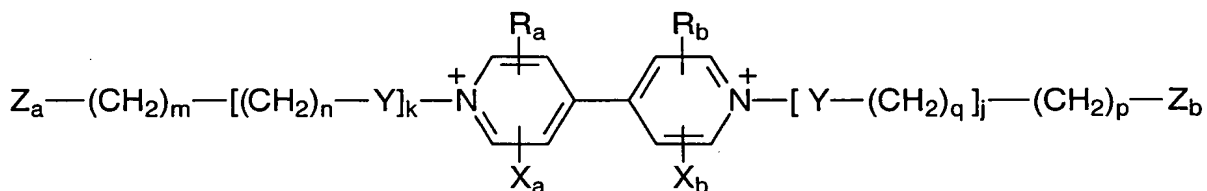
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16,

bei dem das zweite elektrische Material auf die Schicht aus den elektrisch inerten Molekülen und den Bispyridinium-Molekülen aufgedampft wird.

- 5 18. Verfahren nach Anspruch 17,
bei dem als das zweite elektrisch leitende Material Titan und/oder Aluminium verwendet wird.

19. Bispyridinium-Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib)

10



- 15 wobei in Formel (Ib)

eines oder mehrere der Kohlenstoffatome der beiden aromatischen Ringssysteme der Bispyridinium-Einheit unabhängig voneinander durch mindestens eine Gruppierung X_a und X_b ersetzt sein kann, die jeweils für ein Heteroatom steht, das aus S, N und O ausgewählt wird, oder für eine Verbrückung steht

eines oder mehrere der Kohlenstoffatome der beiden Ringssysteme jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten R_a bzw. R_b aufweist, der jeweils unabhängig für Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl, Alkinyl, Halogen, CN, OCN, NCO, COOH, COOR', CONHR', NO₂, OH, OR', NH₂, NHR', NR'R'', SH und SR' steht, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl oder Alkinyl sein kann, oder

wobei R_a und R_b zusammen eine Verbrückung zwischen den beiden aromatischen Ringsystemen bildet, die 1 bis 3 Atome

umfasst, wobei die Atome unabhängig voneinander aus C, S, N und O ausgewählt werden und durch eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung miteinander verknüpft sein können und ferner einen Substituenten R_c aufweisen können, wobei der

- 5 Substituent R_c die für R_a und R_b oben angegebene Bedeutung hat,

Y für eine Gruppe steht, die unabhängig voneinander aus CH_2O , S, NH, NR' , COO, CONH, $CH=CH$, $C\equiv C$ oder Aryl ausgewählt werden kann,

- 10 Z_a und Z_b unabhängig voneinander jeweils CH_3 , $-CH=CH_2$, SH, $-S-S-$, $SiCl_3$, $Si(OR)_3$, $SiR(OR')(OR'')$, $SiR(OR')_2$, $Si(R'R'')NH_2$, $Si(R_2')NH_2$, COOH, SO_3 , PO_3H , oder NH_2 sein kann, wobei R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkenyl oder Alkynyl sein kann,

- 15 wobei n, q jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 12 annehmen können,

j und k jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 0 und 6 annehmen können,

- p und m jeweils unabhängig voneinander einen Wert
20 zwischen 0 und 12 annehmen können,

wobei die folgenden Verbindungen ausgenommen sind:

N,N'-Dimethyl-4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-diazapyreniumdiiodid;
1,1',2,2'-tetramethyl-4,4'-bispyridinium; 1,1',2,-trimethyl-4,4'-bispyridinium;

- 25 N,N'-Dimethyl-2,7-diazapyrenium;
N-methyl-N'-(p-toloyl)-2,7-diazapyrenium,
1,1'-Dimethyl-2-phenyl-6-(p-toloyl)-4,4'-bispyridiumdi-perchlorat;

1,1'-Dimethyl-2-phenyl-4,4'-bispyridiumdiperchlorat;

- 30 6-(Phenyl)-1,1',2-trimethyl-4,4'-bispyridiumdi-perchlorat;
1,1'-Dimethyl-2-phenyl-6-(2,5-dichloro-3-thienyl)-4,4'-bispyridiumdiperchlorat;

20. Verwendung von Bispyridinium-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (Ib) als funktionelle Einheit in Speichereinheiten.

- 5 21. Verwendung von elektrisch inerten Moleküle mit einem langkettigen Alkylrest in Schaltungselementen.

Zusammenfassung

Das Schaltungselement weist eine erste Schicht aus einem elektrisch isolierenden Substratmaterial und ein erstes
5 elektrisch leitfähigen Material, das als mindestens ein diskreter Bereich dergestalt ausgebildet ist, dass es in das Substratmaterial eingebettet und/oder auf dem Substratmaterial aufgebracht ist. Ferner weist es eine zweite Schicht mit einem zweiten elektrisch leitfähigen Material,
10 und eine monomolekulare Schicht aus redox-aktiven Bispyridinium-Molekülen, die zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht angeordnet ist, auf. Die Bispyridinium-Moleküle sind auf dem elektrisch leitfähigen als mindestens ein diskreter Bereich ausgebildeten Material immobilisiert
15 und stehen mit dem zweiten elektrischen Material der zweiten Schicht in elektrischen Kontakt. Ferner sind auf der ersten Schicht elektrisch inerte Moleküle immobilisiert sind, die eine Matrix ausbilden, die den mindestens einen diskreten Bereich mit den monomolekularen Schicht aus Bispyridinium-
20 Molekülen umgibt.

Signifikante Figur 3c

Bezugszeichen

- 101 Di-Kation der Bispyridinium-Einheit
- 102 Di-Kation der Bispyridinium-Einheit
- 5 103 einfach positiv geladenes Radikalkation
- 104 einfach positiv geladenes Radikalkation
- 105 Alkylketten
- 106 x-Achse
- 107 kleine positive oder negative Potentiale
- 10 108 zum Lesen des Speicherelements eingesetzter Bereich
- 109 größeres negatives Potential
- 110 zum Beschreiben des Speicherelements eingesetzter Bereich
- 111 größeres positives Potential
- 15 112 zum Löschen des Speicherelements eingesetzter Bereichs

- 201 Bispyridinium-Verbindungen
- 202 Trichloralkylsilanverbindung
- 203 Kopfgruppe
- 20 204 langkettige Alkylkette
- 205 2,7-Diazaphenanthren
- 206 2,7-Diazapyrenium
- 207 Tetrahydrodiazapyren

- 25 300 Schaltungselement
- 301 Substratmaterial
- 302 Bereich aus Gold
- 303 Bereich aus Gold
- 304 Bereich aus Gold
- 30 305 Bispyridinium-Verbindung
- 306 inerte Moleküle
- 307 zweite elektrisch leitfähige Schicht
- 308 Schicht aus Titan
- 309 Schicht aus Aluminium

- 35 400 Permanentspeicher
- 401 Substrat aus Isolatormaterial

402 diskrete Bereiche aus Gold

403 elektrischer Anschluss

404 redox-aktiven Bipyridinium-Verbindungen

405 Isolator-moleküle

5 406 zweiten Schicht aus elektrisch leitfähigem Material

407 Schicht aus Titan

408 Schicht aus Aluminium

409 elektrischer Anschluss

410 Pfeil

Fig 1a

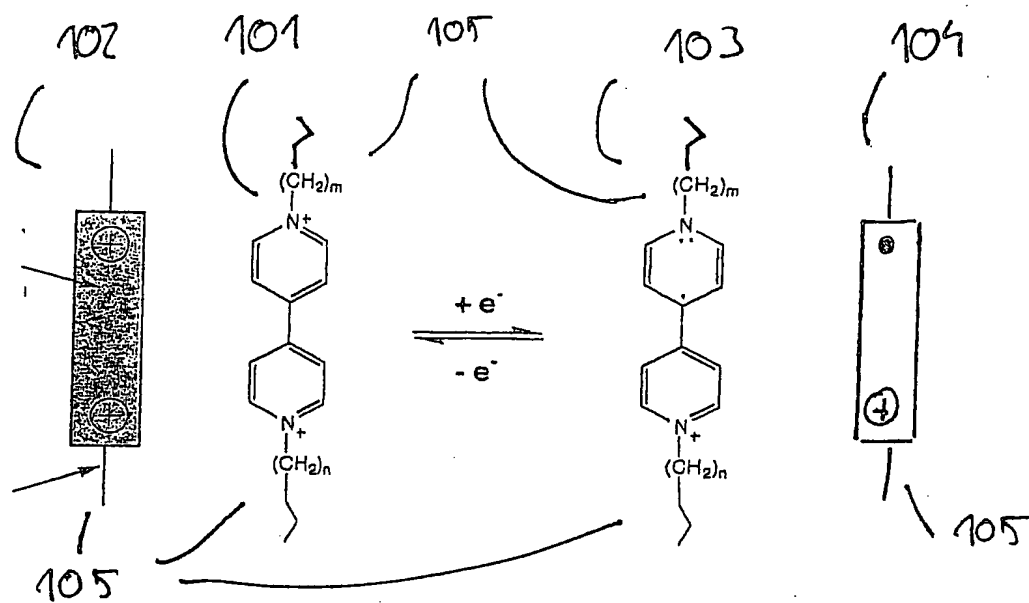
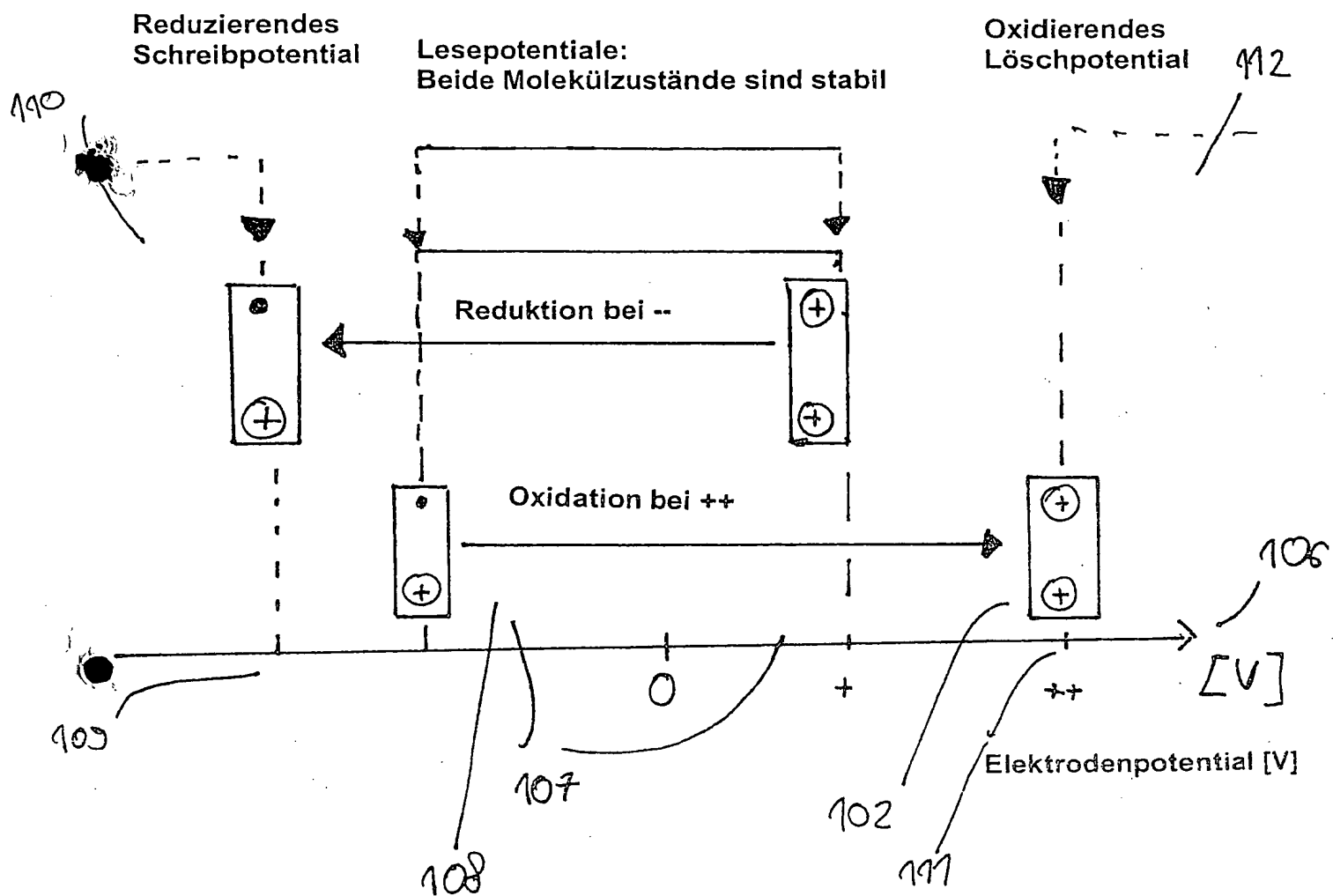


Fig 1b



317

Fig. 2A

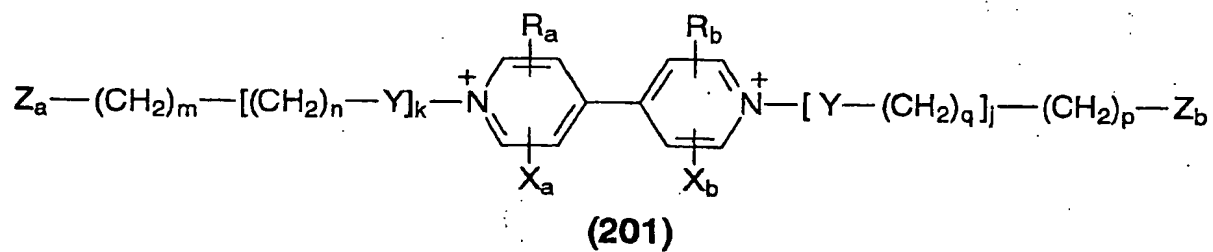
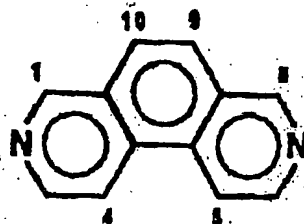
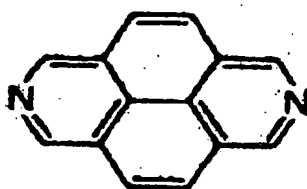


Fig. 2B



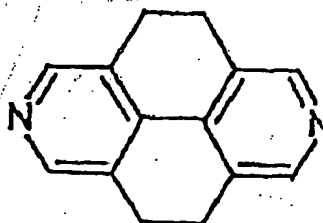
2,7-Diazaphenanthren (205)

Fig. 2C



2,7-Diazapyren (206)

Fig. 2D



Tetrahydrodiazapyren (207)

4/7

Fig. 2E

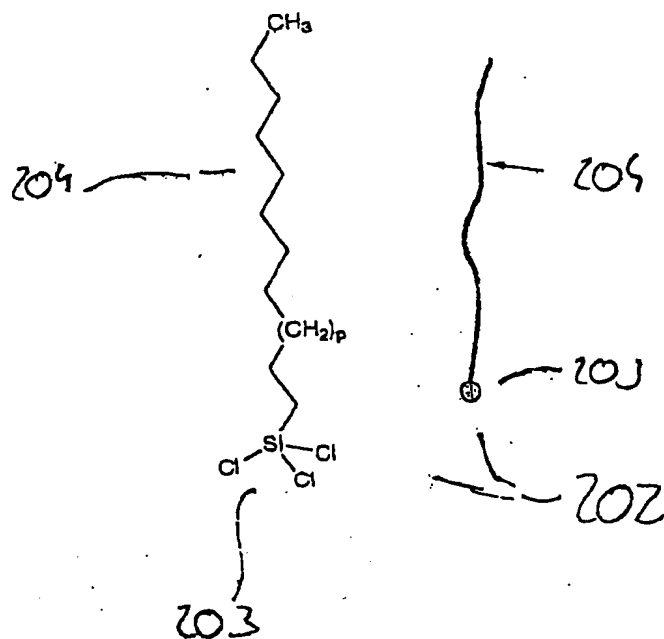


Fig 3a 517

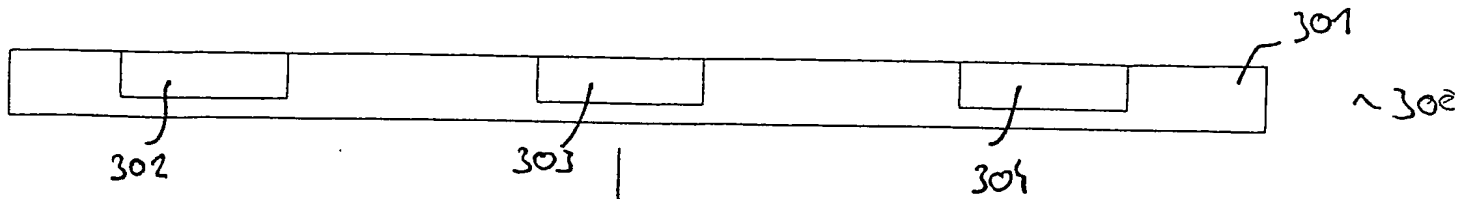


Fig. 3b

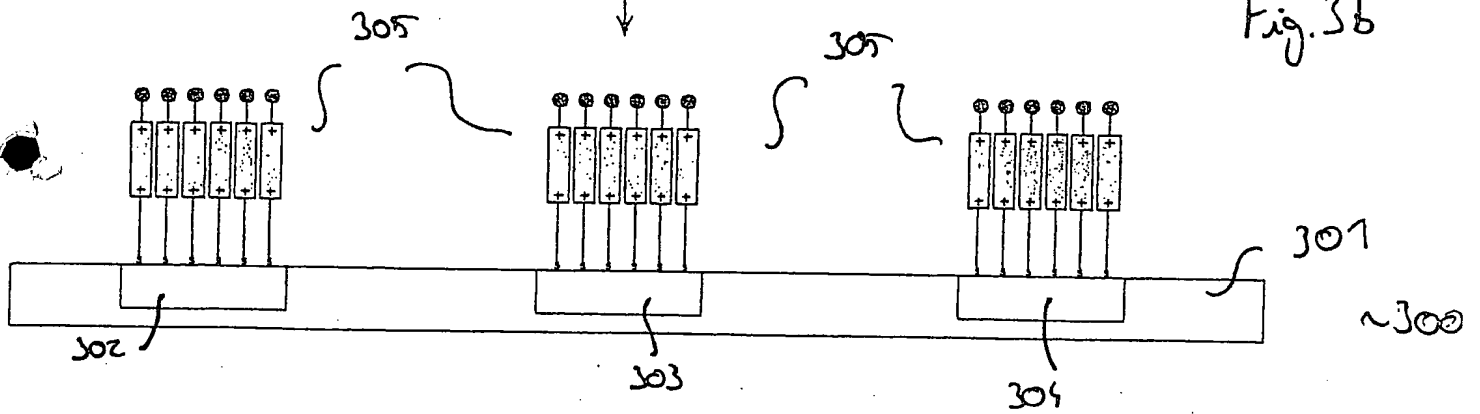
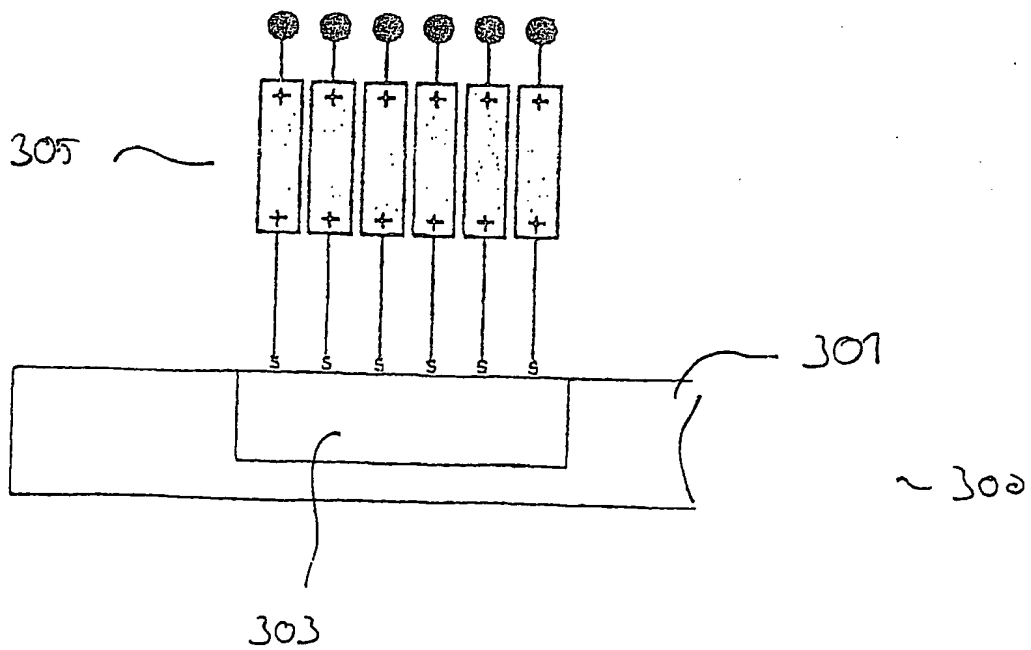


Fig 3c



617

Fig 3d

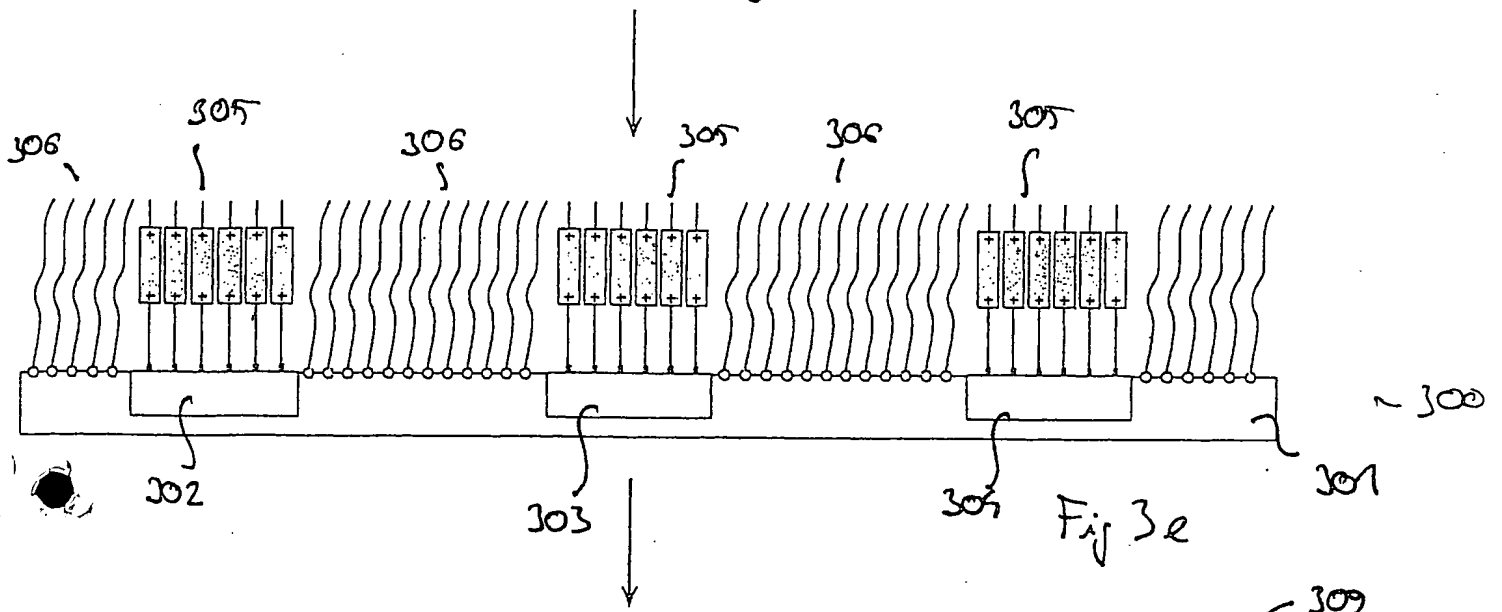


Fig 3e

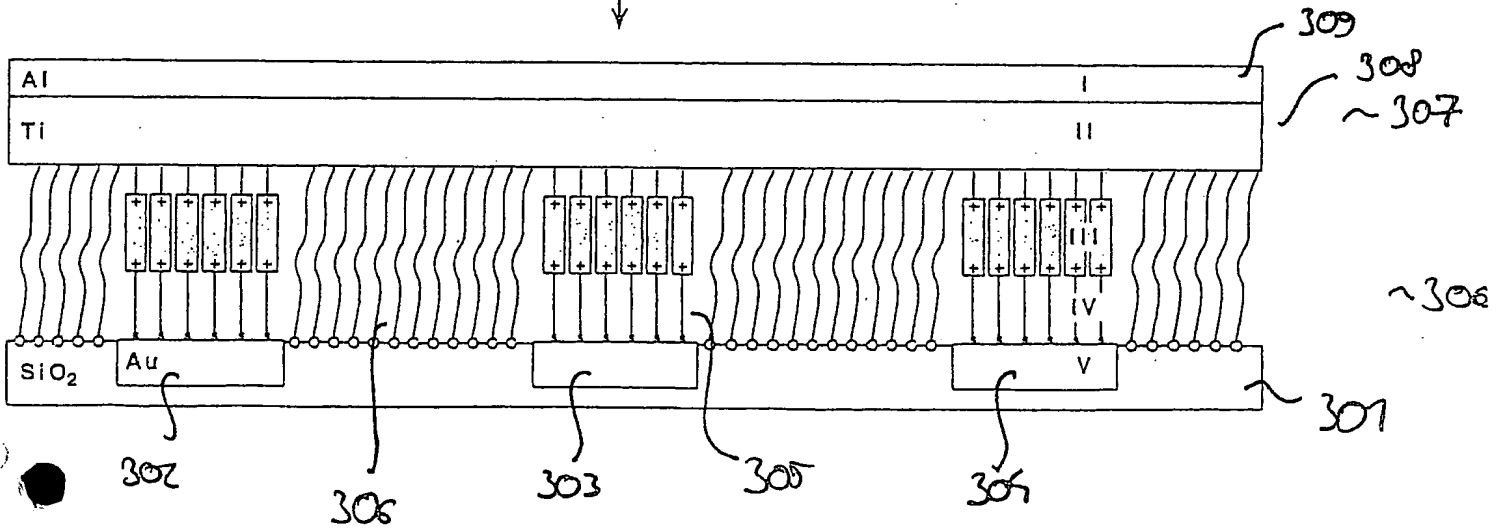


Fig 4a 717

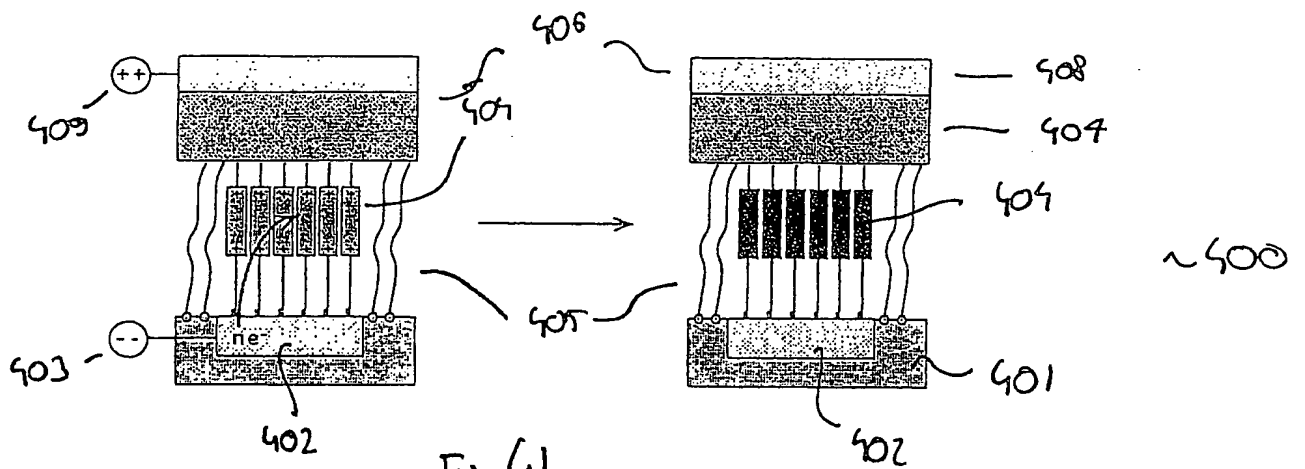


Fig 4b

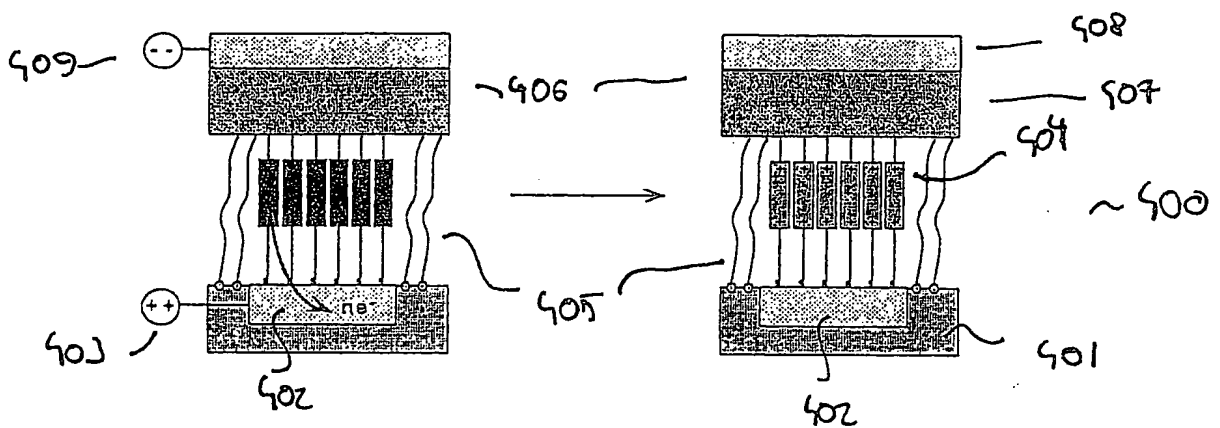


Fig 4c

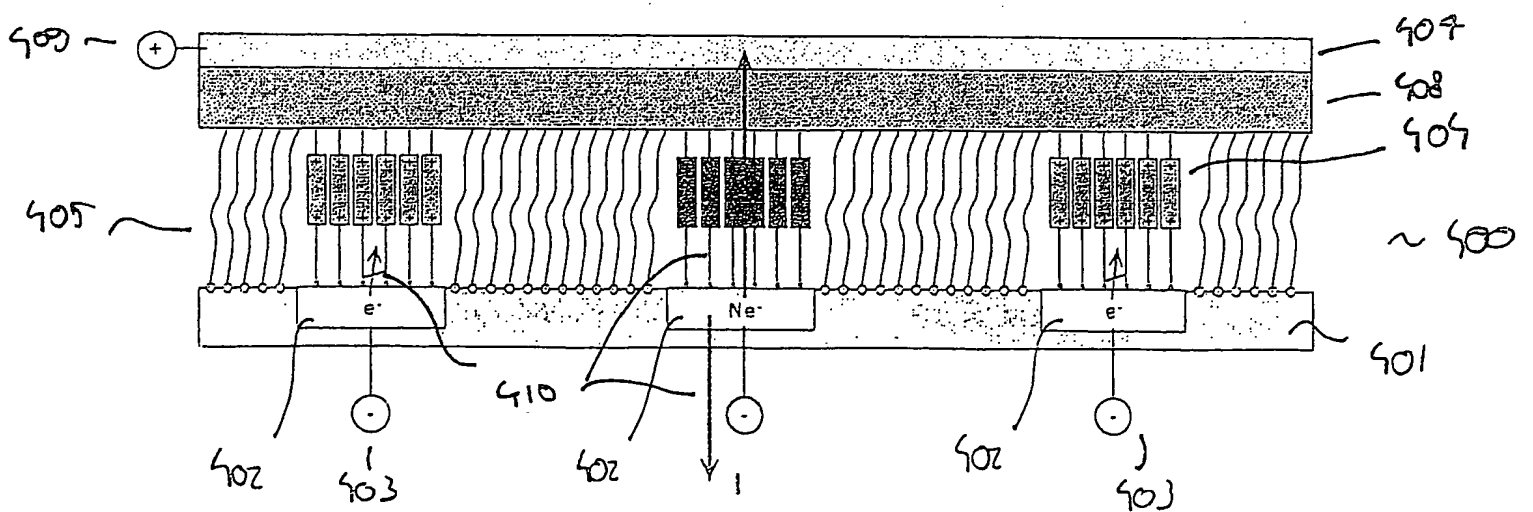


Fig 3c

